

L28 ANSWER 1 OF 5 HCAPLUS COPYRIGHT 2003 ACS on STN

ACCESSION NUMBER: 1996:273647 HCAPLUS
DOCUMENT NUMBER: 124:319773
TITLE: Phosphoric acid-modified epoxy resin
compositions for water-soluble coatings
INVENTOR(S): Fujiwa, Takaaki; Isobe, Tomohisa
PATENT ASSIGNEE(S): Daicel Chem, Japan
SOURCE: Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 6 pp.
CODEN: JKXXAF
DOCUMENT TYPE: Patent
LANGUAGE: Japanese
INT. PATENT CLASSIF.:
MAIN: C08G059-14
SECONDARY: C09D163-00
CLASSIFICATION: 42-7 (Coatings, Inks, and Related Products)
Section cross-reference(s): 17
FAMILY ACC. NUM. COUNT: 1
PATENT INFORMATION:

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
JP 08034830	A2	19960206	JP 1994-191012	19940721
PRIORITY APPLN. INFO.:			JP 1994-191012	19940721

ABSTRACT:

Title coating compns., with good water resistance and moldability, useful for food cans, etc., contain epoxy compns. prepd. from 1 mol epoxy compds. $\text{GCH}_2(\text{OC}_6\text{H}_4\text{R}_1\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{CH}_2)\text{nOC}_6\text{H}_4\text{R}_1\text{C}_6\text{H}_4\text{OG}$ ($\text{R}_1 = \text{CH}_2, \text{CHMe}, \text{CMe}_2, \text{CMePh}$, and 1,1-cyclohexylene; $\text{Z} = \text{O}[\text{CO}(\text{CH}_2)_5\text{O}]_m\text{H}$; $n \geq 1$, $m = 1-100$) and 0.5-4 mol phosphoric acid or its alkyl, aryl, alkoxyalkyl, alkyl-substituted aryl, cycloalkyl, heterocyclic group salts 5-30, water-sol. acrylic resins 20-80, and water-sol. amino resins 20-50%. Thus, 800 g lactone-modified

epoxy compd. (prepd. from 800 g Araldite 6071 and 200 g ϵ -***caprolactone***) and 79.0 g phosphoric acid were mixed and treated at 80° for 2 h to give an epoxy compd., 20% of which was mixed with 40% acrylic resin (prepd. from styrene 30, Et acrylate 30, Bu acrylate 10, 2-hydroxyethyl acrylate 10, Me methacrylate 10, and acrylic acid 10%) and 40% Cymel 1122 (benzoguanamine resin), coated on a steel plate, and baked at 190° for 10 min to give a test piece showing good storage stability, water, impact, and retort resistance, moldability, and pencil hardness 3H.

(11)特許出願公開番号

特開平8-34830

(43)公開日 平成8年(1996)2月6日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 59/14	N H B			
C 0 9 D 163/00	P J M			
	P K E			
	P K H			

審査請求 未請求 請求項の数2 FD (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平6-191012

(22)出願日 平成6年(1994)7月21日

(71)出願人 000002901

ダイセル化学工業株式会社

大阪府堺市鉄砲町1番地

(72)発明者 藤輪 高明

広島県大竹市玖波4-13-5

(72) 発明者 磯部 知久

山口県岩国市横山 2-2-23

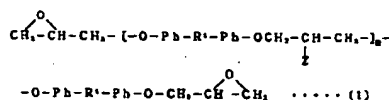
(74)代理人 弁理士 三浦 良和

(54) 【発明の名称】 リン酸変性エポキシ樹脂組成物及びそれを用いた水系塗料組成物

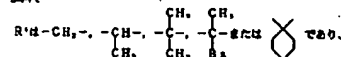
(57) 【要約】 (修正有)

【目的】有機溶剤含有量が低い水系塗料組成物およびこれに用いられるリン酸変性エポキシ樹脂組成物を提供する。

【構成】一般式（１）のエポキシ化合物のエポキシ基１モルに対して、一般式（２）のリン酸化合物をリンのモル数が０．５～４の範囲で反応させて得られるリン酸変性エポキシ樹脂組成物、ならびに水性アクリル樹脂２０～８０重量％、水性アミノ樹脂２０～５０重量％、記載のリン酸変性エポキシ樹脂組成物５～３０重量％を含有する水系塗料組成物。

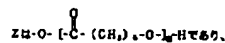


154



(ここで、 B_2 はフェニル基である。)

Phd- O -Tad.



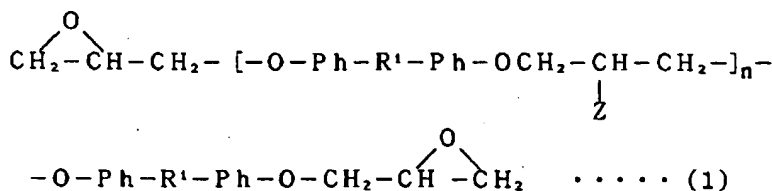
(n は1以上の整数であり、 m は1~100の整数である。)




(ここでR¹は、水素、アルキル基、アリール基、アルコキシアルキル基、アルキル置換アリール基、シクロアルキル基、複素環基である。)

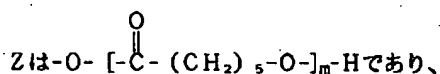
* 合物をリンのモル数が0.5～4の範囲で反応させて得られるリン酸変性エポキシ樹脂組成物。

【化1】



R'は $-\text{CH}_2-$ 、 $-\underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-$ 、 $-\overset{\text{CH}_3}{\overset{|}{\text{C}}}-$ 、 $-\overset{\text{CH}_3}{\overset{|}{\text{C}}}-\text{B}_2$ または  であり、

Phは- O -であり、



(nは1以上の整数であり、mは1～100の整数である。)

$$\text{R}^2-\text{O}-\text{P}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{matrix}-\text{OH} \quad \dots \quad (2)$$

(ここでR² は、水素、アルキル基、アリール基、アルコキシアルキル基、アルキル置換アリール基、シクロアルキル基、複素環基である。)

装し、ガスオープンにて焼付け硬化する方法が行われている。しかしこれらの塗料は焼付け時に多量の溶剤揮散をもたらし大気汚染の原因となるため、資源・低公害化の観点から有機溶剤の含有量が少ない水系化が進行している。水系塗料としては、水分散性と水溶性の2タイプがあり、水分散性塗料に用いられる水分散性塗料樹脂は通常、界面活性剤を用いて乳化重合法で合成されるものが多く、一方水溶性塗料樹脂は、塗料組成物の貯蔵安定性および塗膜形成におけるレベリング向上のために10重量%程度の有機溶剤を含ませている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】水分散性塗料樹脂の場合は、使用する界面活性剤が塗膜形成後も塗膜中に残存するため、耐水性を低下させる欠点がある。また、界面活性剤を使用せず、有機溶剤系でカルボキシル基などの酸性基を含む樹脂を合成し、揮発性塩基で中和して分散体とする方法もあるが、この場合には、基本となる樹脂構造中に酸価20以上の酸性基が必要となり、耐水性、耐アルカリ性等の性能が劣る欠点もある。なお、これらの欠点を改善するためヘキサメトキシメチルメラミン、メチル化ベンゾグアニミン等の水性アミノ樹脂を多量に混合する方法もあるが、加工性の低下が大きい。一方、

40 【発明が解決しようとする課題】水分散性塗料樹脂の場合は、使用する界面活性剤が塗膜形成後も塗膜中に残存するため、耐水性を低下させる欠点がある。また、界面活性剤を使用せず、有機溶剤系でカルボキシル基などの酸性基を含む樹脂を合成し、揮発性塩基で中和して分散体とする方法もあるが、この場合には、基本となる樹脂構造中に酸価20以上の酸性基が必要となり、耐水性、耐アルカリ性等の性能が劣る欠点もある。なお、これらの欠点を改善するためヘキサメトキシメチルメラミン、メチル化ベンゾグアナミン等の水性アミノ樹脂を多量に
50 混合する方法もあるが、加工性の低下が大きい。一方、

【従来の技術】清涼飲料水などを収容する飲料缶及び食品を包装する食缶の外面は、缶材の腐食を防止し美的商品価値を高めるため、溶剤系珪用塗料による塗膜形成がなされている。従来これらの塗料としてはエポキシ／アミノ系樹脂、アクリル／アミノ系樹脂、ポリエステル／アミノ系樹脂等の有機溶剤溶液をロールコートにて塗

4

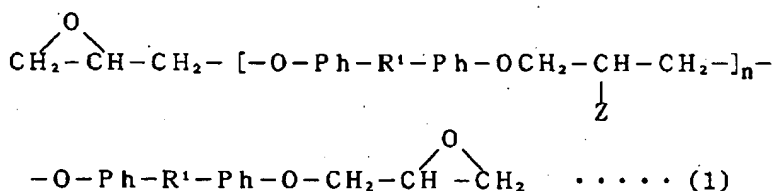
【0005】


【０００６】すなわち、本発明は、下記一般式（１）のエポキシ化合物のエポキシ基１モルに対して、下記一般式（２）のリン酸化合物をリンのモル数が０．５～４の範囲で反応させて得られるリン酸変性エポキシ樹脂組成物を提供するものである。

【0007】

【化3】

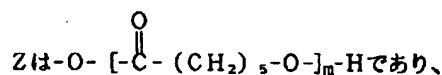
【 0 0 0 4 】 一方、従来の水溶性塗料は、塗料の貯蔵安定性および塗膜形成におけるレベリング向上のために 1 0 重量 % 程度の有機溶剤を含むため、焼付時における溶剤揮散による大気汚染があり、環境保全の点で充分でない。さらに従来の水溶性塗料では、耐水性として沸騰水程度の処理を受けても異常のないものが得られていたが、1 2 0 ℃ 以上の加圧沸騰水による処理を受けると、塗膜がブリストーを起こしたり、溶解したり白化して美的商品価値を維持できない。従って、かかる問題点を解*



R'は $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}-$ 、 $-\text{C}-$ 、 $-\text{C}-$ または  であり、

(ここで、Bzはフェニル基である。)

Phは-O-であり、



(n は1以上の整数であり、 m は1～100の整数である。)

【化4】



(ここでR² は、水素、アルキル基、アリール基、アルコキシアルキル基、アルキル置換アリール基、シクロアルキル基、複素環基である。)

る。なお特開昭61-47771号公報には、ビスフェノールジグリシジルエーテルとして、シェル化学社のエピコート828およびオルトリン酸が用いられているが、ビスフェノールジグリシジルエーテルの第2級の水酸基にε-カプロラクトンが開環付加したタイプのリン酸変性体については何等開示されていない。一般式(1)で表されるビスフェノールジグリシジルエーテルにε-カプロラクトンを開環付加させたものとしては、式中のnが1以上、好ましくは1~20であり、mが1

5

～100、好ましくは1～20の範囲である。これらはアクリル樹脂、ポリエステル樹脂等との相溶性を向上させることができる。これはビスフェノール骨格の側鎖にポリカプロラクトンが導入され、これらがアクリル樹脂やポリエステル樹脂と相溶しやすい性質を有しているからであると考えられる。また、ビスフェノールジグリシジルエーテルの第2級水酸基にポリカプロラクトンを導入することにより第1級水酸基に変換させ、メラミン樹脂等との反応性を向上させることができる。なお、本発明の効果を阻害しない範囲で、 ϵ -カプロラクトンと共に、他のラクトン類、例えばトリメチルカプロラクトン、バレロラクトン等を使用してもよい。

【0010】エポキシ樹脂としてはビスフェノールジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、たとえばチバガイギー社のアラルダイド6071、アラルダイド6084、アラルダイド6097等を使用することができる。これらは一般式(1)に相当する式中の n が約2～10範囲にあるものである。

【0011】本発明で使用される一般式(2)で表されるリン酸化合物としては、オルトリン酸及びオルトリン酸のモノエステルがあり、後者は例えば、 R' がアルキル基であるリン酸モノブチル、リン酸モノアミル、リン酸モノノニル等、 R' がアリール基であるリン酸モノフェニル、 R' がアルキル基置換アリール基であるリン酸モノベンジル、 R' がシクロアルキル基であるリン酸モノシクロヘキシル、 R' が複素環基であるリン酸モノピリジン等を使用することができる。また、リン酸化合物とエポキシ化合物との混合比は任意の比率で選択することができるが、エポキシ基1モルあたりにリン酸化合物のリンのモル数が約0.5～約4となるリン酸化合物量であることが好ましく、より好ましくは約1～約2である。この範囲内にあれば、生成されたリン酸変性エポキシ樹脂組成物が安定で、反応の制御も困難でない。

【0012】反応温度は、約25℃～約150℃の範囲が好ましく、特に好ましくは約50℃～約100℃の範囲である。反応温度が25℃未満の場合は反応が遅く、逆に150℃を超えると反応の制御が困難になるのでいずれも好ましくない。この反応は、通常不活性な溶媒存在下で行われる。用いる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系溶媒、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソブチルケトン、イソホロン等のケトン系溶媒、ヘキサノール、ヘプタン、シクロヘキサノール等の炭化水素系溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、プロピレングリコールモノプロピルエーテル等のエーテル系溶媒、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、ブチルジグリコールアセテート等のエステル系溶媒類、ハロゲン溶媒等の溶媒が挙げられる。これらの溶媒の使用量はエポキシ樹脂に対して0.1～20倍、好ましくは0.5～2倍である。使用量が0.1倍未満の場合は基質濃度が高く、反応の制御が困

6

難となり、逆に20倍を超えると塗料用に用いるには不経済となるのでいずれも好ましくない。反応を行う際の仕込み順序に制限はないが、好ましくは、リン酸化合物にエポキシ化合物を滴下し、前記温度に昇温する。反応の終点は、例えば、滴定によってオキシラン酸素を定量することにより確認することができる。

【0013】前記反応で得られたリン酸変性エポキシ樹脂組成物は、そのまま水系塗料組成物等の用途に供することができる。また水洗及び減圧下での低沸成分留去、またはそのまま低沸成分を留去することにより単離することもできる。更に純度の高いものを得るために、低温で不溶な溶媒を用いて再結晶化することも可能である。

【0014】本発明の水系塗料組成物は、全樹脂固形分に対し水性アクリル樹脂20～80重量%、水性アミノ樹脂20～50重量%および前記リン酸変性エポキシ樹脂組成物5～30重量%を樹脂成分として含む水系塗料組成物である。

【0015】本発明に用いられる水性アクリル樹脂としては、アクリル酸、フマル酸等の α - β -モノエチレン不飽和カルボン酸モノマーとアクリル酸メチル、アクリル酸エチル等のアクリル酸エステル、スチレン、ビニルトルエン等のスチレン系モノマー、アクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル等のヒドロキシ基含有モノマーを適宜選択して共重合して得られるものなど広範囲のものを使用できる。この水性アクリル樹脂は、全塗料組成物の樹脂固形分中20～80重量%使用する。20重量%未満では、下地素材への密着性が低下し、水分散性も劣り、塗料の貯蔵安定性も劣り、顔料添加時には顔料分散性も劣る。また80重量%以上では硬度が低下し、耐水性も劣る。

【0016】本発明に用いられる水性アミノ樹脂は、水性媒体中に溶解もしくは分散可能なアミノ樹脂であって、例えば部分アルキルエーテル化メラミン樹脂、部分アルキルエーテル化ベンゾグアナミン樹脂、またはスピログアナミン単独またはスピログアナミンとメラミンもしくはベンゾグアナミンとの混合物をメチロール化し、炭素数1～3のアルコールで部分アルキルエーテル化したスピログアナミン樹脂から選ばれる。特に、スピログアナミン樹脂は塗料の焼付時に発生するタール状低分子量物の発生が、メラミン樹脂またはベンゾグアナミン樹脂に比較して少ないという点で好ましい。水性アミノ樹脂は、全塗料組成物の樹脂固形分中20～50重量%を使用する。20重量%未満では、硬度は十分でなく、50重量%を超えると塗膜の加工性が低下する。

【0017】本発明による水系塗料組成物に使用する本発明によるリン酸変性エポキシ樹脂組成物は、塗料組成物の樹脂固形分中5～30重量%使用する。5重量%未満では塗膜の密着性が劣り、耐水性も劣り、加工性も劣る。30重量%以上では塗膜が柔らかくなりすぎる傾向がある。

【0018】本発明の水系塗料組成物には、必要に応じて硬化助剤としてアミンでブロックした酸触媒、例えば ρ -トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、ジノニルナフタレンジスルホン酸等を樹脂固形分100部に対し、0.1~2部を添加して塗料化することができる。また水性塗料用樹脂として、一般的に用いられている水溶性樹脂、水分散性樹脂、例えば水溶性ポリエステル樹脂、マレイン化脂肪酸、ポリオール等を混合することも可能である。また、同様にレベリング剤、消泡剤、潤滑剤を添加することもできる。また顔料を前記

10 アクリル樹脂の溶液と練肉し顔料ペーストを作成し、前述と同様の方法で塗料化することができる。

【0019】本発明の水系塗料組成物はロールコート、スプレー、はけ塗り等の公知の手段により基材に塗装することができる。基材としては、電気鍍メッキ鋼板、ティンフリースティール、アルミニウム等の金属基材がある。また本発明の水系塗料組成物は、150~200℃、10分間程度の焼付から250℃、10秒程度の高

20 温短時間焼付まで幅広い焼付条件で硬化させることができる。このため食品殺菌処理時の熱処理工程にも十分に耐え得る。

【0020】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0021】(合成例1) 窒素導入管、温度計、冷却管、攪拌器を備えたフラスコにアラルダイド6071 (チバガイギー株式会社製) 800g、 ϵ -カプロラク

30 トン200g、テトラブチルチタネート0.01gを70℃で反応させることにより、エポキシ当量608、水酸基価282.2のラクトン変性エポキシ樹脂を得た。続いてブチルセルソルブ800gを加え、均一な溶液(エポキシ溶液Aと称す。)とした。

【0022】(合成例2) アラルダイド6084 (チバガイギー株式会社製) 700g、 ϵ -カプロラクトン300gを加えた他は合成例1と同様に行い、エポキシ当量1443、水酸基価145.9のラクトン変性エポキシ樹脂を得た。同様にブチルセルソルブ800gを加え、均一な溶液(エポキシ溶液Bと称す。)とした。

【0023】(実施例1) 温度計、攪拌機、還流冷却器、滴下ロート、窒素ガス吹込管を備えた四つ口フラスコにオルトリン酸79.0gを加えた。次いで滴下ロートに合成例1のエポキシ溶液Aを800gを加えた。内温を80℃にした後、2時間でエポキシ溶液を滴下した。反応終了後オキシラン酸素濃度を測定したところ、0ppmであった。得られた溶液(リン酸変性エポキシ樹脂組成物溶液Cと称す。)の一部をロータリーエバポレーターにより100℃、2~5mmHgにて2時間低沸成分を留去した。反応生成物の赤外スペクトルを測定したところ、1014 cm^{-1} にP-Oに由来する吸収が認められ、780-820 cm^{-1} のエポキシに由来する

と考えられるピークが消失した。また、 $^1\text{H-NMR}$ ではエポキシのつけねのプロトンが δ (ppm)3.0~3.4から δ (ppm)3.3~3.6の低磁場にシフトしており、エポキシが開環していることが分かった。

【0024】(実施例2) 合成例2で合成したエポキシ溶液B800g及びオルトリン酸33.2gを用いた他は、実施例1と同様に行った。反応終了後に得られた溶液(リン酸変性エポキシ樹脂組成物溶液Dと称す。)のオキシラン酸素濃度は0ppmであった。

【0025】(合成例3) 温度計、攪拌機、還流冷却器、滴下ロート、窒素ガス吸込管を備えた四つ口フラスコにビスフェノールジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂アラルダイド(チバガイギー社)1000g、ブチルセルソルブ804gを仕込み、80℃で溶解し、オルトリン酸706gを加え、4時間反応した。この溶液(リン酸変性エポキシ樹脂組成物溶液E)のオキシランの酸素濃度は0ppmであった。

【0026】(合成例4) エポキシ樹脂にアラルダイド6084(チバガイギー株式会社製)1000g、オルトリン酸103gを加えた他は合成例3と同様に行った。この溶液(リン酸変性エポキシ樹脂組成物溶液F)のオキシラン酸素濃度は0ppmであった。

【0027】(合成例5) 温度計、攪拌機、還流冷却器、滴下ロート、窒素ガス吸込管を備えた四つ口フラスコにn-ブタノール100部を仕込み、窒素ガスを導入しつつかきまぜながら温度を105℃に保ち、滴下ロートからスチレン30%、エチルアクリレート30%、ブチルアクリレート10%、2-ヒドロキシエチルアクリレート10%、メチルメタクリレート10%、アクリル酸10%の混合物100部に過酸化ベンゾイル5部を溶解させたものを3時間にわたって滴下した。その後105℃に保ち1時間反応させ、過酸化ベンゾイル0.5部を添加し、さらに1時間反応させ終了した。これを減圧下80℃にてn-ブタノールを不揮発分83%になるまで留去し、その後、ジエタノールアミン14.6部と水を加え、固形分50%、残留n-ブタノール10%の透明で粘調な水性アクリル樹脂(水性アクリル樹脂溶液Gと称す。)を得た。

【0028】(実施例3、4、比較例1、2) 表-1に示す各成分の固形分の比を百分率に従って各成分を混合したのち、ブチルセルソルブ及び水を添加して、塗料中の有機溶媒量を10%、固形分35%に調整した。これに ρ -トルエンスルホン酸アミン塩を0.3%、シリコーン系レベリング剤を0.3%添加して水系塗料組成物を得た。この塗料をナチュラルロールコーターにて、TFS板(クロム処理鋼板)上に塗装し、190℃で10分間焼付硬化させた。膜厚は6~8 μ であった。

【0029】

【表1】

表-1

	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2
樹脂溶液 C	20			
樹脂溶液 D		20		
樹脂溶液 E			20	
樹脂溶液 F				20
樹脂溶液 G	40	40	40	40
サイメル1122	40	40	40	40

単位は重量%である。

サイメル1122は三井サイアミド社製ベンゾグアナミン樹脂である。

【0030】(結果) 実施例および比較例で調製した塗料の安定性及び塗膜物性について調べた結果を表-2に示した。

* 【0031】

【表2】

表-2

	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2
塗料安定性	良	良	劣	劣
塗膜物性試験				
耐水性(100℃)	合格	合格	プリスター	合格
レトルト性(130℃)	合格	合格	白化	白化
加工性	○	○	○	×
耐衝撃性 (cm)	50	50	30	30
鉛筆硬度	3H	3H	4H	4H
密着性	剥離なし	剥離なし	剥離なし	剥離なし
傷付き性	合格	合格	合格	合格
フロー	良	良	劣	劣

【0032】なお、各試験方法は下記の通りである。

(塗料試験)

塗料安定性試験：塗料を2ヶ月間常温で保存した後、塗料中の樹脂のゲル化分離による粘度上昇を調べた。粘度上昇のないものを「良」、粘度上昇のあるものを「劣」、粘度上昇がなく外観にも変化のないものを「合格」とした。

(塗膜物性試験) 板圧0.23mmの電気メッキブリキにロールコート塗装により乾燥後塗膜厚7μになるように塗装し、ガスオープンにて雰囲気温度190℃において10分間焼付塗装パネルを作成した。傷付き性については塗装板を塗装面が缶外面となるようにして成形した3ピース缶を作成して評価した。

耐水性試験：塗装パネルを水中に浸漬し、100℃30分間の熱処理を行った後、塗膜の白化状態を評価した。

加工性試験：エリクセン試験；JISZ-2247に準じ、下地の金属板が割れはじめるところまで押し出し加工したのち、塗膜の状態を評価した。◎は割れや傷がないことを示し、○は割れがないことを示し、×は割れが生じたことを示す。

耐衝撃性：デュボン衝撃試験機を用いて、1/2インチ

30 径の撃心を試料上に接触させた後、500gの錘を落下させる。塗膜にクラックが生じない高さにより耐衝撃性を評価した。

鉛筆硬度試験：JIS規格「鉛筆引っかき試験」(JISN0. K5400)に登録されている方法に準じて行った。

密着性試験：コバン目剥離試験を行った。

傷付き性：缶に内容物を詰め、80℃温水中で缶外面を接触させて塗膜の傷付きの程度を評価した。

(塗装性試験)

40 フロー：ロールコーターにて塗装後直ちにガスオープンにて焼付け、レベリング状態を評価した。焼付け後の塗膜が目視で平滑なものを「良」、焼付け後平滑でないものを「劣」で表した。

【0033】

【発明の効果】本発明のリン酸変性エポキシ樹脂組成物組成物は、可撓性、アクリル樹脂等との相溶性に優れている。本発明によるリン酸変性エポキシ樹脂組成物を用いた水系塗料組成物は、塗膜の耐水性、耐レトルト性、加工性、耐衝撃性等に優れた効果を示す。